

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-247292

(43)Date of publication of application : 24.09.1993

(51)Int.Cl.

C08L 25/00
C08K 5/02
C08K 5/49
C08K 9/04
C08L 25/00
C08L 25/00
C08L 25/00
C08L 53/02
C08L 53/02
C08L 55/02
C08L 55/02
C08L 71/12
C08L 71/12

(21)Application number : 04-046901

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 04.03.1992

(72)Inventor : FUNAYAMA MICHIO

MIURA SHINICHI

MIHARA MASAMI

TAKAMATSU KEIJI

(54) STYRENIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title compsn. which is not only excellent in releasability, impact strength, heat resistance, and mechanical strengths but also flame-retardant.

CONSTITUTION: The title compsn. comprises 50-98wt.% styrenic polymer having a highly syndiotactic configuration (e.g. a syndiotactic polystyrene) and 50-2wt.% rubbery polymer of which the product of the wt. average mol.wt. and the content of styrenic monomer units is 30,000 or higher.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-247292

(43)公開日 平成5年(1993)9月24日

(51)IntCl ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 25/00	L D R	9166-4 J		
C 0 8 K 5/02	K F W	7167-4 J		
5/49	K G B	7167-4 J		
9/04	K G D	7167-4 J		
C 0 8 L 25/00	L D X	9166-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-46901	(71)出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22)出願日	平成4年(1992)3月4日	(72)発明者	舟山 道夫 千葉県市原市青葉台1-9-6
		(72)発明者	三浦 慎一 千葉県市原市青葉台1-5-1
		(72)発明者	三原 雅巳 千葉県市原市五井2651
		(72)発明者	高松 景二 千葉県市原市跡崎2124
		(74)代理人	弁理士 大谷 保

(54)【発明の名称】 スチレン系樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 優れた難燃性、耐衝撃性、耐熱性、機械的強度を有するスチレン系樹脂組成物及びこれらの特性に加えて難燃性が付与されたスチレン系樹脂組成物を開発すること。

【構成】 (A) シンジオタクチックポリスチレン等の高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体50〜98重量部と(B) 重合平均分子量とスチレン系単量体単位含量との積が39,000以上のゴム状重合体50〜2重量%とを含有してなるスチレン系樹脂組成物である。

特開平5-247292

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体50～98重量%及び(B)重合平均分子量とスチレン系単量体単位の含有量との積が30,000以上のゴム状重合体50～2重量%を含有してなるスチレン系樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体50～98重量%及び(B)重合平均分子量とスチレン系単量体単位の含有量との積が30,000以上のゴム状重合体50～2重量%の混合物100重量部に対して、(C)極性基を有するポリフェニレンエーテル0.1～50重量部及び(D)カップリング剤で表面処理された充填材1～350重量部を配合してなるスチレン系樹脂組成物。

【請求項3】 (A) 高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体50～98重量%及び(B)重合平均分子量とスチレン系単量体単位の含有量との積が30,000以上のゴム状重合体50～2重量%の混合物100重量部に対して、(C)極性基を有するポリフェニレンエーテル0.1～50重量部、(D)カップリング剤で表面処理された充填材1～350重量部、(E)難燃剤3～60重量部及び(F)難燃助剤1～15重量部を配合してなるスチレン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はスチレン系樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、高温金型での成型性が良好である上、シンジオタクチック構造のスチレン系樹脂が本来有する優れた耐熱性や高い機械的強度を損なうことなく、耐衝撃性を大幅に向上させるとともに、さらに所望により良好な難燃性が付与されたスチレン系樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、スチレン系樹脂は汎用樹脂として種々の分野において幅広く用いられているが、このスチレン系樹脂は一般に耐衝撃性に劣るという大きな欠点を有している。そのため、スチレン系樹脂の耐衝撃性を改良する目的でポリスチレンにゴム状重合体をブレンドしたり、あるいはゴム状重合体の存在下に、スチレンを重合させることにより、該ゴム状重合体にスチレンが一部グラフト重合され、かつスチレンの残部がポリスチレンとなって、実質上ゴム状重合体/スチレンのグラフト共重合体とポリスチレンとが混在された状態とし、いわゆるゴム状変性ポリスチレン樹脂組成物とすることが工業的に行われている。特に、該ゴム重合体として、完全ブロック型スチレン-ブタジエン系共重合体やテーパーブロック型スチレン-ブタジエン系共重合体を用いることにより、衝撃強度が向上することが知られており、例えばゴム状重合体として完全ブロック型スチレン-ブタジエン系共重合体を用いた耐衝撃性ポリスチレン(特開昭6

2

3-165413号公報)、テーパーブロック型スチレン-ブタジエン系共重合体を用いた耐衝撃性ポリスチレン(特開昭52-71549号公報、特開昭63-48317号公報)などが開示されている。

【0003】しかしながら、これらの耐衝撃性スチレン系樹脂は、耐衝撃性、耐熱性、機械的強度などのバランスについては必ずしも十分であるとはいえず、用途によって、これらの特性が高度にバランスしたスチレン系樹脂が望まれている。ところで、一般に用いられているスチレン系樹脂はラジカル重合によって得られ、その立体規則性はアタクチック構造であり、しかも非晶性のものである。したがって、耐衝撃性や機械的強度においても十分に高いものとはいえず、これらの物性の改善にも限界がある。したがって、従来のスチレン系樹脂が本質的に有する物性改善の限界点を越えて、一段と優れた物性のスチレン系樹脂組成物を開発するために、本発明者らグループは研究を重ね、先に、高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体に、スチレン系単量体単位を一成分として含有するゴム状重合体を配合してなる高衝撃性スチレン系樹脂組成物を提案した(特開平1-146944号公報)。しかしながら、この組成物においては、ゴム状重合体として、重合平均分子量とスチレン系単量体単位の含有量との積が30,000未満と低いものを使用しているため、ゴムの分散不良に起因すると考えられる成形時の剛性低下をもたらすと共に、成型性も不十分である。さらに、得られた成形品はアイゾット衝撃強度の改良が十分でない上、耐熱性(ヒカット軟化点)も低いなどの欠点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、結晶化を促進する条件である高温金型での成型性が良好である上に、シンジオタクチック構造のスチレン系樹脂が本来有する優れた耐熱性や高い機械的強度を損なうことなく、耐衝撃性を大幅に向上させたスチレン系樹脂組成物、及びこれらの特性に加えて良好な難燃性が付与されたスチレン系樹脂組成物を提供することを目的としてなされたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい性質を有するスチレン系樹脂組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体と特定のゴム状重合体とを所定の割合で含有する組成物、及びこのものに、極性基を有するポリフェニレンエーテルとカップリング剤で表面処理された充填材とをそれぞれ所定の割合で配合した組成物により、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(A)高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体50～9

(3)

特開平5-247292

3

4

8重量%及び(B)重量平均分子量とスチレン系単量体単位の含有量との積が30,000以上のゴム状重合体50~2重量%を含有してなるスチレン系樹脂組成物、前記(A)成分50~98重量%と(B)成分50~2重量%との混合物100重量%に対して、(C)極性基を有するポリフェニレンエーテル0.1~50重量%及び(D)カップリング剤で表面処理された充填材1~350重量%を配合してなるスチレン系樹脂組成物、及び前記(A)成分50~98重量%と(B)成分50~2重量%との混合物100重量%に対して、前記(C)成分0.1~50重量%、(B)成分1~350重量%、(E)離染剤3~60重量%及び(F)離染助剤1~15重量%を配合してなるスチレン系樹脂組成物を提供するものである。

【0006】本発明における第1の目的は、前記(A)成分と(B)成分とを含有してなる成型性、耐衝撃性、耐熱性及び機械的強度に優れるスチレン系樹脂組成物を提供することにある。この組成物においては、(A)成分として高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体が用いられる。この高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体とは、立体化学構造が主としてシンジオタクチック構造、すなわち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するもののことであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法(^{13}C -NMR法)により定量される。 ^{13}C -NMR法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができる。本発明に言う高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体とは、通常はダイアッドで85%以上若しくはペンタッド(ラセミペンタッド)で35%以上若しくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン、ポリ(アルキルスチレン)、ポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(安息香酸エステルスチレン)及びこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を指称する。なお、ここでポリ(アルキルスチレン)としては、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(イソプロピルスチレン)、ポリ(ターシャリーブチルスチレン)などがあり、ポリ(ハロゲン化スチレン)としては、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)などがある。また、ポリ(アルコキシスチレン)としては、ポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)などがある。

【0007】また、この(A)成分である高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、分子量や分子量分布については、特に制限はなく製造すべき組成物の用途などに応じて適宜定めればよい。なおこの

(A)成分スチレン系重合体は、融点が260~270℃であって、従来のアタクチック構造のスチレン系重合体に比べて耐熱性が格段に優れている。一方、該組成物において、(B)成分として用いられるゴム状重合体は、スチレン系単量体単位を含有するものであって、このようなものとしては、例えばスチレン-ブタジエンブロック共重合体ゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体のブタジエン部分を一部あるいは完全に水素化したゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、アクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体ゴム、アクリル酸メチル-アクリル酸-2-エチルヘキシル-スチレン共重合体ゴムなどが挙げられ、これらはいずれもスチレン単位を有するため、(A)成分である高度のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体に対する分散性が良好であり、その結果、物性の改善効果が著しい。これらの中で特にスチレン-ブタジエンブロック共重合体のブタジエン部分を95%以上水素化したゴム状重合体が好適である。水素化が95%未満では得られる組成物は長期耐熱性が不十分であって、長期間熱を受けた場合、着色や物性が低下するおそれがある。

【0008】本発明においては、前記(B)成分のゴム状重合体は、その重量平均分子量(Mw)とスチレン系単量体単位の含有量との積が30,000以上、好ましくは40,000以上であることが必要である。この値が30,000未満では得られる組成物は、成型性及び剛性が不十分であるとともに、耐熱性にも劣る。該組成物における前記(A)成分と(B)成分との配合割合については、(A)成分が50~98重量%で(B)成分が50~2重量%になるように両成分を配合することが必要である。該(B)成分の量が2重量%未満では耐衝撃性の改善効果が不十分であるし、50重量%を超えると弾性率の低下が著しくなる。本発明の第2の目的は、前記(A)成分50~98重量%と(B)成分50~2重量%との混合物に、(C)成分として極性基を有するポリフェニレンエーテル及び(D)成分としてカップリング剤で表面処理された充填材を配合してなる、成型性、耐衝撃性、耐熱性及び機械的強度が高度にバランスしたスチレン系樹脂組成物を提供することにある。

【0009】前記(C)成分の極性基を有するポリフェニレンエーテルにおける極性基としては、酸ハライド、カルボニル基、酸無水物、酸アミド、カルボン酸エステル、酸アジド、スルホン基、ニトリル基、シアノ基、イソシアナートエステル基、アミノ基、水酸基、イミド基、チオール基、オキサゾリン基、エポキシ基などである。特に好ましい極性基は酸無水物であり、その中でも無水マレイン酸基が好ましい。この極性基の含量は、該ポリフェニレンエーテルに対して0.01重量%以上であればよく、0.01重量%未満では機械的強度の向上を望むことはできない。該極性基を有するポリフェニレンエ

(4)

特開平5-247292

5

ーテルは、例えば(1)ポリフェニレンエーテルに、前記極性基と不飽和基とを併せもつ化合物を反応させる方法、(2)前記極性基を有するフェノール化合物の単独又は二種以上を重合させる方法、(3)前記極性基を有するフェノール化合物の単独又は二種以上を、極性基を有しないフェノール化合物と重合させる方法、などによって製造することができる。

【0010】該ポリフェニレンエーテルは、それ自体公知の化合物(米国特許第3,306,874号、同3,306,875号、同3,257,357号、同3,257,358号各明細書)であって、通常、銅アミン錯体、一種又はそれ以上の2箇所もしくは3箇所置換フェノールの存在下で、ホモポリマー又はコポリマーを生成する酸化カップリング反応によって製造される。ここで、銅アミン錯体は、第一、第二及び/又は第三級アミンから誘導される銅アミン錯体を使用できる。適切なポリフェニレンエーテルの具体例としては、ポリ(2,3-ジメチル-6-エチルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-メチル-6-クロロメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,3,6-トリメチルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ[2-(4'-メチルフェニル)フェニレン-1,4-エーテル]、ポリ(2-ブromo-6-フェニルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-メチル-6-フェニルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-フェニルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-クロロフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-メチルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-クロロ-6-エチルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-クロロ-6-ブromoフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2,6-ジ-n-プロピルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-メチル-6-イソプロピルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-クロロ-6-メチルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチルフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2,6-ジブromoフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2,6-ジクロロフェニレン-1,4-エーテル)、ポリ(2,6-ジエチルフェニレン-1,4-エーテル)及びポリ(2,6-ジメチルフェニレン-1,4-エーテル)などが挙げられる。

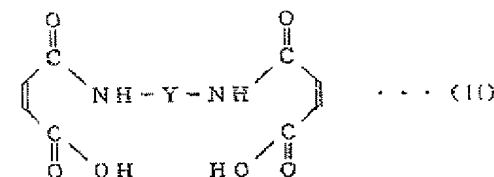
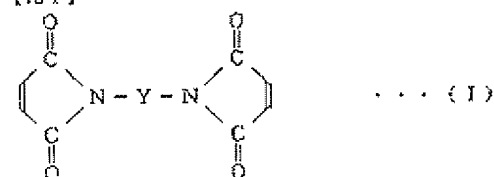
【0011】さらには、前記ホモポリマーの製造に用いられるフェノール化合物二種以上から誘導される共重合体や、スチレンなどのビニル芳香族化合物と前記のポリフェニレンエーテルとのグラフト共重合体及びブロック共重合体なども挙げることができる。これらの中で特に

6

ポリ(2,6-ジメチルフェニレン-1,4-エーテル)が好適である。また、前記極性基と不飽和基を併せもつ化合物とは、不飽和基、すなわち炭素-炭素二重結合又は炭素-炭素三重結合と、極性基としてカルボン酸基、カルボン酸より誘導される基すなわちカルボキシル基の水素原子あるいは水酸基が置換した各種の塩やエステル、酸アミド、酸無水物、イミド、酸アシド、酸ハロゲン化物あるいはオキサゾリン、ニトリル、エポキシ基、アミノ基、水酸基、さらにはイソシアン酸エステル基などを同一分子内に併せもつ化合物である。不飽和基と極性基を併せもつ化合物としては、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸誘導体、不飽和エポキシ化合物、不飽和アルコール、不飽和アミン、不飽和イソシアン酸エステルが主に用いられる。具体的には、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、マレイミド、マレイン酸ヒドラジド、無水マレイン酸とジアミンとの反応物、例えば一般式

【0012】

【化1】



【0013】(式中、Yは脂肪族残基又は芳香族残基である。)などで示される構造を有するもの、無水メチルテジック酸、無水ジクロロマレイン酸、マレイン酸アミド、イタコン酸、無水イタコン酸、大豆油、桐油、ヒマシ油、アマニ油、麻実油、綿実油、ゴマ油、菜種油、落花生油、桐油、オリーブ油、ヤシ油、イワシ油などの天然油脂酸、アクリル酸、ブテン酸、クロトン酸、ビニル酢酸、メタクリル酸、ペンテン酸、アングリカ酸、テブリン酸、2-ペンテン酸、3-ペンテン酸、α-エチルアクリル酸、β-メチルクロトン酸、4-ペンテン酸、2-ヘキセン酸、2-メチル-2-ペンテン酸、3-メチル-2-ペンテン酸、α-エチルクロトン酸、2,2-ジメチル-3-ブテン酸、2-ヘブテン酸、2-オクテン酸、4-デセン酸、9-ウンデセン酸、10-ウンデセン酸、4-ドデセン酸、5-ドデセン酸、4-テトラデセン酸、9-テトラデセン酸、9-ヘキサデセン酸、2-オクタデセン酸、9-オクタデセン酸、アイコセン酸、ドコセン酸、エルカ酸、テトラコセン酸、

(5)

特開平5-247292

7

8

マイエリベン酸、2, 4-ペンタジエン酸、2, 4-ヘキサジエン酸、シアリル酢酸、ゲラニウム酸、2, 4-デカジエン酸、2, 4-ドデカジエン酸、9, 12-ヘキサデカジエン酸、9, 12-オクタデカジエン酸、ヘキサデカトリエン酸、リノール酸、リノレン酸、オクタデカトリエン酸、アイコサジエン酸、アイコサトリエン酸、アイコサテトラエン酸、リシノール酸、エリオステアリン酸、オレイン酸、アイコサペンタエン酸、エルシン酸、ドコサジエン酸、ドコサトリエン酸、ドコサテトラエン酸、ドコサペンタエン酸、テトラコセン酸、ヘキサコセン酸、ヘキサコジエン酸、オクタコセン酸、トラアコンセン酸などの不飽和カルボン酸あるいはこれら不飽和カルボン酸のエステル、酸アミド、無水物あるいはアリルアルコール；クロチルアルコール；メチルビニルカルビノール；アリルカルビノール；メチルプロベニルカルビノール；4-ペンテン-1-オール；10-ウンデカン-1-オール；プロパルギルアルコール；1, 4-ペンタジエン-3-オール；1, 4-ヘキサジエン-3-オール；3, 5-ヘキサジエン-2-オール；2, 4-ヘキサジエン-1-オール；一般式

$C_nH_{2n-2}OH$, $C_nH_{2n-4}OH$, $C_nH_{2n-6}OH$

(ただし、 n は正の整数)で示されるアルコール；3-ブテン-1, 2-ジオール；2, 5-ジメチル-3-ヘキセン-2, 5-ジオール；1, 5-ヘキサジエン-3, 4-ジオール；2, 6-オクタジエン-4, 5-ジオールなどの不飽和アルコールあるいはこのような不飽和アルコールのOH基が、NH₂基に置き変わった不飽和アミン、あるいはブタジエン、イソブレンなどの低重合体（例えば平均分子量が500～10000程度のもの）や高分子量体（例えば平均分子量が10000以上のもの）に無水マレイン酸、フェノール類を付加したもの、アミノ基、カルボン酸基、水酸基、エポキシ基などを導入したもの、さらにはイソシアン酸アリルなどが挙げられる。

【0014】また、エポキシ基を有するビニル化合物として、例えばグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、ビニルグリシジルエーテル、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートのグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレートのグリシジルエーテル、グリシジルイタコネートなどが挙げられ、これらのうちグリシジルメタクリレートが特に好ましい。これらの極性基と不飽和基とを併せもつ化合物と前記ポリフェニレンエーテルを反応させる方法としては、例えば（1）極性基と不飽和基とを併せもつ化合物とポリフェニレンエーテルとをロールミル、パンバリーミキサー、押出機などを用いて150℃～350℃の温度で熔融混練し、反応させる方法、（2）ベンゼン、トルエン、キシレンなどの溶媒中でポリフェニレンエーテルと、極性基と不飽和基を併せもつ化合物とを加熱反応させる方法などを挙げることができる。さらにこれらの

反応を容易に進めるため、反応系にベンジルパーオキサイド、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエートなどの有機過酸化化合物や、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなどのアゾ化合物で代表されるラジカル開始剤を存在させることは有効である。より有効な方法は、ラジカル開始剤の存在下に熔融混練する方法である。

【0015】この（C）成分の極性基を有するポリフェニレンエーテルは、前記の（A）成分50～98重量%と（B）成分50～2重量%との混合物100重量部に対して、0.1～50重量部、好ましくは0.1～10重量部の割合で配合することが必要である。この量が0.1重量部未満では得られる組成物の機械的強度の向上効果が十分に発揮されないし、50重量部を超えると成形時の結晶化速度が遅くなって、成型不良や冷却時間の増大による生産性の低下をもたらす。なお、この（C）成分の極性基を有するポリフェニレンエーテルは、予め調製しておく必要はなく、樹脂組成物を調製する際に、前記

（A）成分、（B）成分、（C）成分となるポリフェニレンエーテル及び極性基と不飽和基とを併せもつ化合物並びに以下に示す（D）成分のカップリング剤で表面処理された充填材などを混合したのち、ロールミル、パンバリーミキサー、押出機などを用いて150～350℃程度の温度で熔融混練することによっても、製造することができる。該組成物においては、（D）成分としてカップリング剤で表面処理された充填材が用いられるが、この充填材の形状については特に制限はなく、微細状、粒状、粉状のいずれであってもよい。微細充填材としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、有機合成繊維、ウイスキー、セラミック繊維、金属繊維、天然植物繊維などが挙げられる。具体的な有機合成繊維としては、全芳香族ポリアミド繊維、ポリイミド繊維などの繊維、ウイスキーとしては、ポウ素、アルミナ、シリカ、炭化ケイ素などのウイスキー、セラミック繊維としては、セッコウ、チタン酸カリウム、硫酸マグネシウム、酸化マグネシウムなどの繊維、金属繊維としては、銅、アルミニウム、鋼などの繊維が挙げられるが、特にガラス繊維、炭素繊維が好ましい。ここで充填材の形状としてはクロス状、マット状、集束切断状、短繊維、フィラメント状のもの、ウイスキーがあるが、集束切断状の場合、長さが0.05mm～50mm、繊維径が5～20μmのものが好ましい。また、炭素繊維としてはポリアクリロニトリル（PAN）系のものが好ましい。

【0016】一方、粒状、粉状充填材としては、例えば、タルク、カーボンブラック、グラファイト、二酸化チタン、シリカ、マイカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、オキシサルフェート、酸化スズ、アルミナ、カオリン、炭化ケイ素、金属粉末、ガラスバ

(6)

特開平5-247292

9

10

ウダー、ガラスブレイク、ガラスビーズなどが挙げられる。特にタルク、炭酸カルシウム、マイカが好ましい。タルクの好ましい平均粒径は0.3~20 μ m、さらに好ましくは0.6~10 μ mのものがよい。炭酸カルシウムの好ましい平均粒径は0.1~20 μ mである。また、マイカの好ましい平均粒径は40~250 μ m、さらに好ましくは50~150 μ mである。これらの各種の充填材の中でも、特にガラス充填材、例えばガラスパウダー、ガラスブレイク、ガラスビーズ、ガラスフィラメント、ガラスファイバー、ガラスロビング、ガラスマット

10 などが好ましい。
【0017】前記充填材の表面処理に用いられるカップリング剤は、充填材と前記(C)成分である極性基を有するポリフェニレンエーテルとの接合性を良好にするために用いられるものであり、いわゆるシラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤として、従来公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。このシラン系カップリング剤の具体例としては、トリエトキシシラン、ヒニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリンドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(1,1-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、トリアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-4,5ジヒドロイミダゾールプロピルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、N、O-(ビストリメチルシリル)アミド、N、N-ビス(トリメチルシリル)ウレアなどが挙げられる。これらの中でもγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリンドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどのアミノシラン、エポキシシランが好ましい。特に前記のアミノシランを用いることが好ましい。

【0018】また、チタン系カップリング剤の具体例としては、イソプロピルトリオクタンジオールチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス

(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(1,1-ジアルキルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシセアレートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタンジオールチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリ(ジメチルフェニル)チタネート、イソプロピルトリ(N-アミドエチル、アミノエチル)チタネート、ジメチルフェニルオキシセアレートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネートなどが挙げられる。これらの中でも、イソプロピルトリ(N-アミドエチル、アミノエチル)チタネートが好適である。

【0019】このようなカップリング剤を用いて前記充填材の表面処理を行うには、通常の方法で行うことができ、特に制限はない。例えば、前記カップリング剤の有機溶媒溶液あるいは懸濁液をいわゆるサイジング剤として充填材に塗布するサイジング処理、あるいはヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、レーディグミキサー、V型ブレンダーなどを用いての乾燥混合、スプレー法、インテグラルブレンド法、ドライコンセントレート法など、充填材の形状により適宜な方法にて行うことができるが、サイジング処理、乾式混合、スプレー法により行うことが望ましい。また、前記のカップリング剤とともにガラス用フィルム形成性物質を併用することができる。このフィルム形成性物質には、特に制限はなく、例えばポリエステル系、ウレタン系、エポキシ系、アクリル系、酢酸ビニル系、イソシアネート系などの重合体が挙げられる。

【0020】本発明においては、この(D)成分のカップリング剤で表面処理された充填材は、前記(A)成分50~98重量%と(B)成分50~2重量%との混合物100重量部に対して、1~350重量部、好ましくは1~200重量部の割合で配合することが必要である。この量が1重量部未満では充填材を添加した効果が十分に発現されないし、350重量部を超えると分散性が悪くなって、混練及び成形が困難になるという好ましくない事態を招来する。また、本発明の第3の目的は、前記(A)成分50~98重量%と(B)成分50~2重量%との混合物に、(C)成分0.1~50重量部及び(D)成分1~350重量部を配合し、さらに、(E)成分として難燃剤及び(F)成分として難燃助剤を配合してなる、難燃性、耐衝撃性、耐熱性及び機械的強度が高度にバランスしたスチレン系樹脂組成物を提供することにある。

【0021】該組成物においては、(E)成分として用いられる難燃剤としては種々のものが挙げられるが、特にハロゲン系難燃剤及びリン系難燃剤が好ましい。ハロゲ

(7)

特開平5-247292

11

ン系難燃剤としては、例えばテトラブロモビスフェノールA、テトラブロモ無水フタル酸、ヘキサブロモベンゼン、トリブロモフェニルアリルエーテル、ペンタブロモトルエン、ペンタブロモフェノール、トリブロモフェニル-2, 3-ジブロモプロピルエーテル、トリス(2, 3-ジブロモプロピル)ホスフェート、トリス(2-クロロ-3-ブロモプロピル)ホスフェート、オクタブロモジフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエーテル、オクタブロモビフェニル、ペンタクロロペンタシクロデカン、ヘキサブロモシクロデカン、ヘキサクロロベンゼン、ペンタクロロトルエン、ヘキサブロモビフェニル、デカブロモビフェニル、テトラブロモブタン、デカブロモジフェニルエーテル、ヘキサブロモジフェニルエーテル、エチレン-ビス-(テトラブロモフタルイミド)、テトラクロロビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールA又はテトラブロモビスフェノールAのオリゴマー、臭素化ポリカーボネートオリゴマーなどのハロゲン化ポリカーボネートオリゴマー、ハロゲン化エポキシ化合物、ポリクロロスチレン、ポリトリブロモスチレンなどの臭素化ポリスチレン、ポリ(ジブロモフェニレンオキシド)、ビス(トリブロモフェノキシ)エタンなどが挙げられる。

【0022】一方、リン系難燃剤としては、例えばリン酸アンモニウム、トリクレジルホスフェート、トリエチルホスフェート、酸性リン酸エステル、トリフェニルホスフェンオキシドなどが挙げられる。難燃剤としては、これらの中でも特にポリトリブロモスチレン、ポリ(ジブロモフェニレンオキシド)、デカブロモジフェニルエーテル、ビス(トリブロモフェノキシ)エタン、エチレン-ビス(テトラブロモフタルイミド)、テトラブロモビスフェノールA、臭素化ポリカーボネートオリゴマ



(式中、 A^{n-} はn価のアニオン、 x は $0 < x < 0.5$ 、好ましくは $0.2 \leq x \leq 0.4$ を満たす数、 m は $0 < m < 1$ を満たす数である。)で表わされるハイドロタルサイト類を挙げることができる。前記一般式(III)中の A^{n-} で示されるn価のアニオンの好ましい例としては、 CO_3^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 OH^- などが挙げられる。

【0024】これらのハイドロタルサイトの中で、BET比表面積が $30 m^2/g$ 以下、好ましくは $20 m^2/g$ 以下、より好ましくは $15 m^2/g$ 以下のものが好適である。このようなハイドロタルサイト類は、結晶粒子がよく発達しており、かつ結晶歪が小さいため二次粒子径が小さく、熱可塑性樹脂に対する分散性が優れており、樹脂組成物の物性や成形性に悪影響を与えるおそれがない。さらに、ハロゲンをトラップする作用を樹脂組成物中で均等に発揮するのに役立ち、また他の添加剤との不都合な相互作用を示さないため、例えば酸化防止剤

12

*ーが好ましい。該組成物においては、前記(E)成分の難燃剤は、前記(A)成分50～98重量%と(B)成分50～2重量%との混合物100重量部に対して、3～60重量部、好ましくは5～40重量部の割合で配合することが必要である。この量が3重量部未満では得られる組成物は難燃性が十分ではないし、60重量部を超えるとその量の割りには難燃性の向上効果がみられない上、むしろ機械的物性や耐薬品性が損なわれる傾向がみられる。一方、(F)成分として用いられる難燃剤としては、例えば三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム、金属アンチモン、三塩化アンチモン、五塩化アンチモン、三硫化アンチモン、五硫化アンチモンなどのアンチモン難燃剤が挙げられる。また、これら以外にホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、酸化ジルコニウムなどを挙げることができるが、これらの中で、特に三酸化アンチモンが好ましい。

【0023】前記(E)成分又は(F)成分のいずれか一方のみを用いても、難燃性付与効果は十分に発揮されない。該(F)成分の難燃剤は、前記(A)成分50～98重量%と(B)成分50～2重量%との混合物100重量部に対して、1～15重量部、好ましくは2～10重量部の割合で配合することが必要である。この量が1重量部未満では難燃剤を配合した効果が十分に発揮されないし、15重量部を超えるとその割りには難燃剤を配合した効果の向上はみられず、むしろ機械的物性や耐薬品性、クリープ特性などの実用物性が損なわれる傾向がみられる。本発明のスチレン系樹脂組成物には、前記必須成分以外に、本発明の目的が損なわれない範囲で、必要に応じ各種添加剤、例えば安定剤、酸化防止剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、帯電防止剤、艶型剤、着色剤など、さらには他の熱可塑性樹脂を配合することができる。該安定剤としては、例えば一般式

と反応して樹脂の黄変を招くトラブルも生じない。好ましい粒子径としては、 $0.1 \sim 1 \mu m$ 、好ましい平均二次粒子径としては $0.1 \sim 1 \mu m$ 以下、例えば $0.1 \sim 0.5 \mu m$ 、より好ましくは $1 \mu m$ 以下を挙げることができる。さらに、該ハイドロタルサイトとしては、X線回折法による $<003>$ 方向の結晶粒子径が 600 \AA 以上、好ましくは 1000 \AA 以上のものが好適である。通常入手できるハイドロタルサイト類はBET比表面積が $50 m^2/g$ 以上で、平均二次粒子径が $10 \mu m$ 以上、 $<003>$ 方向の結晶粒子径が 300 \AA 以下である。このようなBET比表面積が $30 m^2/g$ を超えて過大なハイドロタルサイト類はあまり有効でなく、BET比表面積が $30 m^2/g$ 以下のハイドロタルサイト類が安定剤として有効であり、さらにこのBET比表面積が $30 m^2/g$ 以下で、かつ二次粒子径及び $<003>$ 方向結晶粒子径が前記条件を満たすハイドロタルサイト類が極めて有効である。

【0025】このようなハイドロタルサイト類は、表面

(8)

特開平5-247292

13

処理によって樹脂との相溶性、分散性、着色性をさらに向上させることができる。この表面処理に利用される表面処理剤としては、例えばアニオン性界面活性剤、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、高級脂肪酸エステル類を挙げることができる。これらの表面処理剤は、通常ハイドロタルサイト類100重量部に對して、0.1～10重量部の割合で用いられる。また、安定剤として、前記ハイドロタルサイト類以外に、

(a) ホウ酸、無水ホウ酸及び周期律表第II族又は第IV族の金属の塩からなるホウ酸金属塩、(b) ゼオライト 10 及び周期律表第II族又は第IV族の金属を含むゼオライトを挙げることができる。前記ホウ酸や無水ホウ酸については特に制限はなく、例えばオルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸、二酸化二ホウ素、三酸化二ホウ素、三酸*



(式中、kは0～6の数の数である。)で示されるA型ゼオライトが好ましく挙げられ、このものは天然品であってもよいし、合成品であってもよい。また、このA型ゼオライトは、例えばステアリン酸やオレイン酸のアルカリ金属塩などの高級脂肪酸アルカリ金属塩や、ドデシルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩などの有機スルホン酸アルカリ金属塩などで表面処理されたものを用いてもよい。

【0027】さらに、周期律表第II族又は第IV族の金属を含むゼオライトは、前記A型ゼオライト中のNaを周期律表第II族又は第IV族の金属で置換したゼオライト

(以下、金属置換ゼオライトと称す)であって、該金属については特に制限はないが、効果、毒性及び入手の容易さなどの面から、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、バリウム、ジルコニウム、スズなどが 30 好ましく、特にカルシウム、亜鉛及びバリウムが好適である。該金属置換ゼオライトは、例えばアルカリ金属を含むゼオライトのアルカリ金属の一部又は全部を前記の金属で置換することにより得られる。金属置換率は高率である方が好ましいが、通常工業的に容易に得られるものとしては、置換率が10～70%程度のものである。この金属置換ゼオライトの具体例としては、マグネシウム置換ゼオライト、カルシウム置換ゼオライト、亜鉛置換ゼオライト、ストロンチウム置換ゼオライト、バリウム置換ゼオライト、ジルコニウム置換ゼオライト、スズ 40 置換ゼオライトなどが挙げられ、また、該金属を含有する天然ゼオライトも使用することができる。これらのゼオライトは単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0028】本発明で用いるゼオライトの製造方法については特に制限はなく、公知の方法(例えば、特開昭57-28145号公報)を用いることができる。前記酸化防止剤としては、例えば2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール; ステアリル-β-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネー 50

14

* 化四ホウ素、五酸化四ホウ素など、いずれも用いることができる。これらは単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0026】また、周期律表第II族又は第IV族の金属の塩からなるホウ酸金属塩の金属については特に制限はないが、効果、毒性及び入手のしやすさなどの面からマグネシウム、カルシウム、亜鉛、ストロンチウム、バリウム、ジルコニウム、スズなどが好ましく、特にカルシウム、亜鉛及びバリウムが好適である。該ホウ酸金属塩としては、例えばホウ酸マグネシウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸亜鉛、ホウ酸ストロンチウム、ホウ酸バリウム、ホウ酸ジルコニウム、ホウ酸スズなどが挙げられ、これらは単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせ用いてもよい。一方ゼオライトとしては、一般式

トリエチレングリコールビス-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネートなどのヒンダードフェノール系やトリス(2, 4-tert-ブチルフェニル)ホスファイト; 4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニルジ-トリデシル)ホスファイトなどのリン系のものなどが挙げられる。光安定剤としてはヒンダードアミン系化合物やベンゾトリアゾール系化合物が好ましく用いられる。該ヒンダードアミン系化合物としては、ヘテロサイクリックヒンダードアミン化合物が好ましい。このヘテロサイクリックヒンダードアミン化合物とは、ヒンダードアミン窒素原子及び場合により他の異原子、好ましくは窒素又は酸素原子を含む6員複素環からなるものであって、このようなものとしては、例えばジ- (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル) セバケート; 4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン; コハク酸とN-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシビペリジンとの化合物、1, 2, 3, 4-テトラ- (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル) ブタンテトラカルボキシレート; 1, 4-ジ- (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル) -2, 3-ブタンジオン; トリス- (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル) トリメリテート; 1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジルステアレート; 1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジルーη-オクトエート; ビス- (1, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル) セバケート; トリス- (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル) エトリルアセテート; 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン; 4-ヒドロキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルビペリジンなどが挙げられる。これらの中でジ- (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル) セバケート及びコハク酸とN-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシビ 50

(9)

特開平5-247292

15

ベリジンとの複合物が好ましい。

【0029】また、ベンゾトリアゾール系化合物としては、例えば(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール；2-(2'-ヒドロキシ-5'-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール；2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール；2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-1-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール；2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジイソアミルフェニル)ベンゾトリアゾール；2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルフェニル)ベンゾトリアゾール；2-(2'-ヒドロキシ-3'-1-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール；2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-1-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール；2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール；2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクロロフェニル)ベンゾトリアゾールなどが挙げられ、これらの中で特に2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールが好ましい。

【0030】また、溶剤としては、例えばステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、エチレンビスステアロアミドなどが挙げられ、可塑剤としては有機ポリシロキサンやミネラルオイルなどが挙げられる。さらに、他の熱可塑性樹脂としては、例えば極性を有しないポリフェニルエーテルやポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリフェニルスルフィドなどのポリチオエーテル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリメタクリル酸メチル、エチレン-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン-スチレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリエチレン、フッ素化ポリエチレン、ポリアセタール、熱可塑性ポリウレタンエラストマー、1, 2-ポリブタジエン、スチレン-無水マレイン酸などを挙げる。本発明のスチレン系樹脂組成物は、前記の各必須成分及び所望により用いられる添加成分を所定の割合で配合し、例えばバンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、コニーダ、多軸スクリュウ押出機などにより、適当な温度、例えば270〜320℃の範囲の温度で十分に混練

16

することにより、調製することができる。

【0031】

【実施例】次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、各特性は次のようにして求めた。

(1) 離型性

◎： 特に優れている

○： 良好

×： やや劣る

××： 成形不可

(2) アイゾット衝撃強度(ノッチ付又はノッチ無)

JIS K-7110に準拠して求めた。

(3) 曲げ弾性率

JIS K-7203に準拠して求めた。

(4) 熱変形温度HDT(高又は低)

JIS K-7207に準拠して求めた。

(5) ヒカット軟化点

JIS K-7206に準拠して求めた。

(6) 長期耐熱性

(イ) 150℃×500hr, 引張強度保持率

(ロ) 180℃×500hr, 外観変化

(ハ) 燃焼性UL94(1/32インチ)

【0032】参考例1

アルゴン置換した内容積500ミリリットルのガラス製容器に、硫酸銅5水塩(CuSO₄・5H₂O)17.8g(71ミリモル)、トルエン200ミリリットル及びトリメチルアルミニウム24ミリリットル(250ミリモル)を入れ、40℃で8時間反応させた。その後、固体部分を除去して得られた溶液から、さらに、トルエンを室温下で減圧留去して接触生成物6.7gを得た。このものの凝固点降下法によって測定した分子量は610であった。

【0033】製造例1

内容積2リットルの反応容器に、精製スチレン1リットル、参考例1で得られた接触生成物をアルミニウム原子として7.5ミリモル、トリイソブチルアルミニウムを7.5ミリモル及びペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド0.038ミリモルを用いて90℃で5時間重合反応を行った。反応終了後、生成物を水酸化ナトリウムのメタノール溶液で触媒成分を分解のち、メタノールで繰り返し洗浄後、乾燥して重合体466gを得た。この重合体の重合平均分子量を、1, 2, 4-トリクロロベンゼンを溶媒として、130℃でゲルパーミエーションクロマトグラフィーにて測定したところ299,000であり、また重合平均分子量/数平均分子量は2.72であった。また、融点及び¹³C-NMR測定により、この重合体はシンジオタクチック構造のポリスチレン(PS)であることを確認した。

【0034】製造例2

ポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテ

(10)

特開平5-247292

17

ル(PPE)(アルドリッチ社製, カタログNo.18178-1) 100重量部に対し, 無水マレイン酸(和光純薬(株)製, Sグレード)3重量部, 過酸化物として1-ブチルヒドロパーオキシド(日本油脂(株)製, 商品名パークミルH)0.2重量部をヘンシェルミキサーにて混合後, 300~320℃の温度下で二軸押出機により加熱熔融下, 混練し, 無水マレイン酸変性PPEを得た。得られた変性PPEをトルエンに溶解後, メタノール中へ滴下再沈することにより精製した。精製変性PPEをプレス成形後, 赤外線(IR)測定することによりカルボニル基に基づくピークを観測し, 無水マレイン酸変性されていることを確認した。

【0035】製造例3

25℃のクロロホルム中での固有粘度が0.45であるスチレングラフトポリフェニレンエーテル(PPE)(三菱瓦斯化学株式会社製, 商品名: ユービエースH PX100L)100重量部に対し, 無水マレイン酸(和光純薬(株)製, Sグレード)0.5重量部, 過酸化物としてクメンヒドロパーオキシド(日本油脂(株)製, 商品名: パークミルH)0.4重量部をヘンシェルミキサーにて混合後, 300℃の温度下で二軸押出機により加熱溶

18

融下混練し, 無水マレイン酸変性PPEを得た。得られた変性PPEは製造例2と同様にして無水マレイン酸変性されていることを確認した。

【0036】実施例1, 2及び比較例1

製造例1で得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレン(SP分)80重量部, 各種のゴム状重合体20重量部, 酸化防止剤である(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(商品名: MARK PEP-36, アデカ・アーガス社製)0.1重量部及びテトラキス[メチレン-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)]メタン(商品名: MARK AD60, アデカ・アーガス社製)0.1重量部をヘンシェルミキサーでドライブレンドしたのち, シリンダー温度300℃の二軸押出機にて熔融混練を行い, ペレット化した。得られたペレットを射出成形して試験片を作成し, アイゾット衝撃強度, 曲げ強度率, ヒカット軟化点を求めるとともに, 離型性を求めた。その結果を第1表に示す。

【0037】

【表1】

(11)

特開平5-247292

19

20

第1表

配合割合	(A) 製造例1 (B) 14状重合体 (S E B S)	SPS(重量部)		実施例1	実施例2	比較例3
		種類	分子重(MW)×スチレン単位含量 量(重量部)			
物理性	アイゾット衝撃強度 (kg/cm/cm)(ノット付)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	ビッカート軟化点 (°C)	80	80	80
				G1651	H1271	G1652
				43500	48500	13500
				20	20	20
一般物性	アイゾット衝撃強度 (kg/cm/cm)(ノット付)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	ビッカート軟化点 (°C)	◎	◎	×
				8	8	6
				30,000	30,000	25,000
				240	240	207

【0038】(注) G1651, G1652: シェル化学(株)製、クレイトン

H1271: 旭化成(株)製、タフテック

実施例3～11及び比較例2～4

製造例1で得られたシンジオタクチック構造を有するポリスチレン(SPS)、第2表に示す種類のゴム状重合体、製造例2又は3で得られた無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル(MA-PPE)及び第2表に示す種類の充填材を、第2表に示す割合で用い、さらに酸化防止剤である(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(商品名: MARK PEP-36, アデカ・アーガス社製)

0.1重量部及びテトラキス[メチレン-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)]メタン(商品名: MARK AD60, アデカ・アーガス社製)0.1重量部を用いて、これらをヘンシェルミキサーにてドライブレンドしたのち、シリンダー温度300℃の二軸押出機にて溶融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形して試験片を作成し、アイゾット衝撃強度、曲げ弾性率、熱変形温度、長期耐熱性を求めるとともに、成型性を求めた。その結果を第2表に示す。

【0039】

【表2】

(12)

特開平5-247292

21

22

第2表-1

	配 合 割 合			
	(A) 製造例1 SPS (重量部)	(B) 非快重合体(SEBS)		
		種類	分子量(Mw)× アクリル単位含量	量*
実施例3	80	G1651	43500	20
比較例2	80	G1652	13500	20
実施例4	95	G1651	43500	5
実施例5	90	G1651	43500	10
実施例6	80	G1651	43500	20
実施例7	80	H1271	43500	20
実施例8	80	G1651	43500	20
実施例9	80	G1651	43500	20
比較例3	100	—	—	—
実施例10	80	G1651	43500	20
実施例11	80	G1651	43500	20
比較例4	80	G1652	13500	20

*1 重量部を示す。

[0040]

[表3]

(13)

特開平5-247292

23

24

第2表-2

	配 合 割 合			
	(C) MA-PPE		(D) 充填材	
	種類 (製造例No)	量 [＊]	種類	量 [＊]
実施例3	2	1	GF	10
比較例2	2	1	GF	10
実施例4	3	3	GF	30
実施例5	3	3	GF	30
実施例6	2	2	GF	30
実施例7	3	3	GF	30
実施例8	3	3	GF	15
実施例9	2	2	GF	5
比較例3	2	2	GF	30
実施例10	3	2.5	タイブレックス	100
実施例11	3	2.5	テイスモン101	100
比較例4	3	2.5	テイスモン101	100

【0041】(注) GF: 日本電気硝子(株)製、EC
 S03T-051/P(ガラス繊維)、アミノシランで
 表面処理
 タイブレックス: 川鉄鉱業(株)製、チタン酸カリウ
 スカ、アミノ基含有化合物で表面処理

テイスモン101: 大塚化学(株)製、チタン酸カリウ
 イスカ、アミノシランで表面処理

【0042】

【表4】

(14)

特開平5-247292

25

26

第2表-3

	離型性	一般物性			長期耐熱性 (150℃×500hr) 引張強度保持率 (%)
		7477t衝撃強度 (1/7付) (kgcm/cm)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	HDT (18.6kg/cm ²) (℃)	
実施例3	○	11.5	48,000	116	98
比較例2	××	成形品採取できず			
実施例4	○	10.0	101,000	243	77
実施例5	○	11.5	86,000	238	83
実施例6	○	14.0	92,000	224	97
実施例7	○	11.5	48,000	116	98
実施例8	○	13.0	52,000	148	98
実施例9	○	10.5	40,000	102	98
比較例3	×	9.0	100,000	248	57

【0043】

* * [表5]

第2表-4

	離型性	一般物性	
		7477t衝撃強度 (1/7付無) (kgcm/cm)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)
実施例10	○	30.0	103,000
実施例11	○	30.0	100,000
比較例4	××	成形品を採取できず	

第2表-5

	一般物性	長期耐熱性 (180℃×500hr)	
	HDT (4.6kg/cm ²) (℃)	色調変化	クラック発生
実施例10	203	小	無
実施例11	211	中	無
比較例4	成形品を採取できず		

【0044】実施例12～16及び比較例5、6
製造例1で得られたシンジオタクチック構造を有するポリ
リスチレン (SPS)、第3表に示す種類のゴム状重合

体、製造例2又は3で得られた無水マレイン酸変性ポリ
フェニレンエーテル (MA-PPE)、ガラス繊維 (日
本電気硝子 (株) 製、ECS 03T-051/P、ア

(15)

特開平5-247292

27

28

ミノシランで表面処理)、難燃剤のバイロチェック68PB(日産フェロ有機化学(株)製)及び難燃助剤のATOX-S(日本精鉱(株)製、三酸化アンチモン)を第3表に示す割合で用い、さらに酸化防止剤である

(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(商品名:MARK PEP-36、アデカ・アーガス社製)0.1重量部及びテトラキス[メチレン-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)]メタン(商品名:MARK AD60、アデカ・アーガス社製)0.1*10

*重量部を用いて、これをヘンシェルミキサーにてドライブレンドしたのち、シリンダー温度300℃の二軸押出機にて熔融混練を行い、ペレット化した。得られたペレットを射出成形して試験片を作成し、アイゾット衝撃強度、曲げ弾性率、熱変形温度、燃焼性、長期熱安定性を求めるとともに、離型性を求めた。その結果を第3表に示す。

【0045】

【表6】

第3表-1

	配 合 割 合			
	(A) 製造例1		(B) ゴム状重合体(SEBS)	
	SPS (重量部)	種類	分子量(Mw)× スチレン単位含量	量*
実施例12	90	G1651	43500	10
実施例13	90	G1651	43500	10
実施例14	85	G1651	43500	15
実施例15	80	G1651	43500	20
実施例16	75	G1651	43500	25
比較例5	90	G1652	13500	10
比較例6	100	—	—	—

【0046】

※※【表7】

第3表-2

	配 合 割 合				
	(C) MA-PPE		(D) GP	(E) バイロチック	(F) 三酸化
	種類*	量*	量*	68PB*	アンチモン*
実施例12	3	3	30	29	4
実施例13	3	3	30	25	4
実施例14	3	3	30	32	4
実施例15	2	3	30	28	4
実施例16	3	3	30	30	4
比較例5	3	3	30	25	4
比較例6	2	3	30	25	2